

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-316543

(43)Date of publication of application : 16.11.2001

(51)Int.Cl.

C08L 25/04
C08J 5/00
C08K 5/521
C08K 5/53
C08L 51/04

(21)Application number : 2000-138516

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 11.05.2000

(72)Inventor : KOYAMA MASAFUMI
TAMAI AKIYOSHI
YAMAUCHI KOJI

(54) FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE COMPRISING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a flame-retardant resin composition which has excellent flame retardancy, impact resistance, heat resistance, moldability, and mold-staining resistance and has excellent transparency, when a transparent styrenic resin is applied, and to provide a molded article comprising the same.

SOLUTION: This flame-retardant resin composition comprising 100 pts.wt. of a styrenic resin, 1 to 20 pts.wt. of a phosphate-based flame retardant, and 0.1 to 10 pts.wt. of a specific phosphorous compound, and the molded article comprising the same.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

2/11

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-316543

(P 2 0 0 1 - 3 1 6 5 4 3 A)

(43) 公開日 平成13年11月16日(2001.11.16)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テマート* (参考)
C 0 8 L 25/04		C 0 8 L 25/04	4F071
C 0 8 J 5/00	C E T	C 0 8 J 5/00	4J002
C 0 8 K 5/521		C 0 8 K 5/521	
5/53		5/53	
C 0 8 L 51/04		C 0 8 L 51/04	

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-138516(P2000-138516)

(22) 出願日 平成12年5月11日(2000. 5. 11)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 小山 雅史

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 玉井 晃義

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 山内 幸二

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

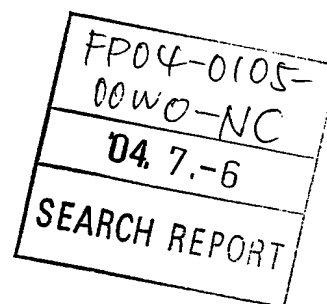
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物およびそれからなる成形品

(57) 【要約】

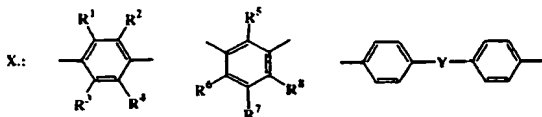
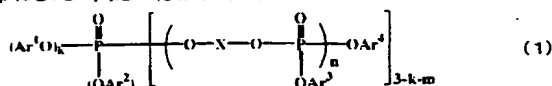
【課題】 難燃性、耐衝撃性、耐熱性、成形加工性、耐金型汚染性に優れ、さらには透明性スチレン系樹脂に適用した場合に透明性の優れた難燃性樹脂組成物およびそれからなる成形品を提供する。

【解決手段】 スチレン系樹脂100重量部に対し、磷酸エステル系難燃剤1～20重量部および特定の燐化合物0.1～10重量部を配合してなる難燃性樹脂組成物およびそれからなる成形品。



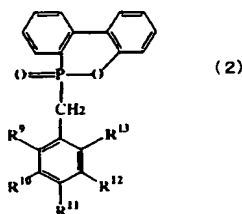
【特許請求の範囲】

【請求項1】 スチレン系樹脂（A）100重量部に対し、下記一般式（1）で表される磷酸エステル系難燃剤（B）1～20重量部および下記一般式（2）で表され



（上記式中、R¹～R⁸は、同一または相異なる水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表す。また、Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴は同一または相異なるフェニル基あるいはハロゲンを含有しない有機残基で置換されたフェニル基を表す。Yは直接結合、O、S、S O₂、C(CH₃)₂、CH₂およびCHPhから選ばれたいずれかを表し、Phはフェニル基を表す。また、nは0以上の整数、k、mはそれぞれ0以上2以下の整数であり、かつk+mは0以上2以下の整数である。）

【化2】



（上記式中、R⁹～R¹³は、同一または相異なる水素原子、炭素数1～5のアルキル基および水酸基から選ばれたいずれかを表す。）

【請求項2】 上記スチレン系樹脂（A）が、ゴム質重合体10～80重量部の存在下に、芳香族ビニル系単量体（a）、シアニ化ビニル系単量体（b）およびこれらと共重合可能な他のビニル系単量体（c）からなる単量体混合物20～90重量部を共重合せしめたグラフト共重合体（A-1）10～100重量部と、芳香族ビニル系単量体（a）、シアニ化ビニル系単量体（b）およびこれらと共重合可能な他のビニル系単量体（c）からなるビニル系共重合体（A-2）0～90重量部とからなる請求項1に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項3】 上記グラフト共重合体（A-1）中の共重合可能な他のビニル系単量体（c）が、不飽和カルボ

ン酸アルキルエステル系単量体である請求項1または2に記載の難燃性樹脂組成物。

【化1】

ン酸アルキルエステル系単量体である請求項1または2に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項4】 上記ビニル系共重合体（A-2）中の共重合可能な他のビニル系単量体（c）が、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体である請求項1～3のいずれか1項に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項5】 23℃で測定した全光線透過率が60%以上である請求項1～4のいずれか1項に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項6】 上記請求項1～5のいずれか1項に記載の難燃性樹脂組成物からなる成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、難燃性スチレン系樹脂組成物およびそれからなる成形品に関し、さらに詳しくは、難燃性、耐衝撃性、耐熱性、成形加工性および耐金型汚染性に優れ、さらに透明性スチレン系樹脂に適用した場合には透明性も優れた難燃性樹脂組成物およびそれからなる成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ゴム強化スチレン系樹脂などに代表されるスチレン系樹脂は、優れた機械的性質、成形加工性および電気絶縁性などを有することから、家庭電気機器、OA機器および自動車などの各部品を始めとする広範な分野で使用されている。

【0003】 しかしながら、スチレン系樹脂は、本来易燃性であるため、安全性の観点から、種々の難燃化技術が従来から提案されてきた。

【0004】 そして、スチレン系樹脂の難燃化技術としては、一般的には、難燃化効率の高い臭素化合物などのハロゲン系難燃剤と酸化アンチモンとを樹脂に配合することにより、難燃化する方法が採用されているが、この方法により得られる難燃性樹脂組成物は、燃焼の際に発煙量が多いなどの問題点を有していた。

【0005】 そこで、近年これらのハロゲン系難燃剤の

欠点を克服するために、ハロゲンを全く含まない難燃性樹脂が強く望まれるようになった。

【0006】燃焼の際に発煙を生じることのない非ハロゲン系難燃剤としては、燐系難燃剤が挙げられ、代表的な燐系難燃剤として燐酸エステルが従来からよく使用されている。

【0007】燐系難燃剤によるスチレン系樹脂の難燃化技術としては、例えばスチレン系樹脂にポリホスフェートを添加する方法（特開昭59-24736号公報）、ゴム強化スチレンに特定構造を有する燐酸エステルを添加する方法（特開平11-140270号公報）、およびスチレン系樹脂に液状燐酸エステルを添加する方法（特開平11-5869号公報）などがすでに開示されている。

【0008】しかしながら、スチレン系樹脂は極めて燃えやすい樹脂であることから、燐酸エステルの添加では難燃化効果が極めて低く、上記特開昭59-24736号公報、特開平11-140270号公報および特開平11-5869号公報記載の各方法で得られる組成物において、スチレン系樹脂に対し所望の程度の難燃性を付与するためには、燐酸エステルを多量に配合しなければならず、その結果として機械特性が低下するばかりか、燐酸エステルがブリードアウトしたり、成形時に金型汚染が発生するといった不具合や、成形時にガスが発生するという不具合が問題となっていた。

【0009】上記問題点を解決する方法として、ヒドロキシル基含有燐酸エステルを使用する方法が、特開平5-247315号公報に開示されている。

【0010】しかしながら、ヒドロキシル基含有燐酸エステルもまた、難燃化効果が極めて低く、上記の問題点を解決することは困難であった。

【0011】このように、燐酸エステルをみの添加では難燃化効果が低いことから、本出願人は、燐酸エステルと共に、さらに難燃助剤としてメラミンシアヌール酸塩を用いることにより、難燃性の向上効果が得られることを先に見出したが、この方法でもスチレン系樹脂本来の機械的特性、耐衝撃性および成形加工性が損なわれるという問題点を解決することができなかった。

【0012】また、さらに難燃性を向上させるための方法として、ヒドロキシル基含有燐酸エステルと共に、炭

化層形成ポリマーとしてのノボラックフェノール樹脂、さらにトリアジン骨格を含有する化合物を添加する方法が、特開平7-70448号公報に開示されているが、この方法もまた、スチレン系樹脂本来の機械的特性、耐衝撃性および成形加工性が損なわれるという問題点を解決できるものではなかった。さらには、フェノール樹脂は耐光性に極めて劣る材料であるため、得られる樹脂組成物の耐光性が低下するという問題点をも有していた。

【0013】さらにまた、非ハロゲン難燃剤として、難燃化効果の高い赤燐を使用し、難燃助剤として炭化層形成能を有するフェノール樹脂を添加する方法が、特開平6-157866号公報に開示されているが、この方法によれば、優れた難燃性は付与できるものの、スチレン系樹脂本来の機械特性、耐衝撃性および成形加工性が損なわれるばかりか、赤燐により成形品が赤燐色に着色するという問題点を有していた。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した従来技術における問題点の解決を課題として検討した結果達成されたものである。

【0015】したがって、本発明の目的は、スチレン系樹脂に高度な難燃性を付与すると同時に、耐衝撃性、耐熱性、成形加工性、耐金型汚染性に優れ、乾熱処理後でも着色せず、透明性スチレン系樹脂に適用した場合には透明性もが優れる難燃性樹脂組成物およびそれからなる成形品を提供することにある。

【0016】

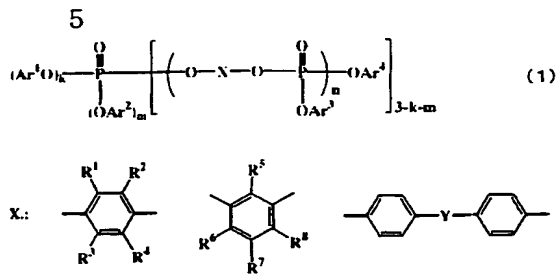
【課題を解決するための手段】本発明者らは、スチレン系樹脂に対し、燐酸エステル系化合物と特定の燐化合物とを配合することにより、上記の目的が効果的に達成できることを見出し、本発明に到達した。

【0017】すなわち、本発明は、スチレン系樹脂

(A) 100重量部に対し、下記一般式(1)で表される燐酸エステル系難燃剤(B) 1~20重量部、および下記一般式(2)で表される燐化合物(C) 0.1~10重量部を配合してなる難燃性樹脂組成物を提供するものである。

【0018】

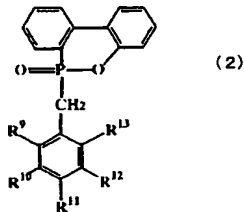
【化3】



(上記式中、 $R^1 \sim R^8$ は、同一または相異なる水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表す。また、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 は同一または相異なるフェニル基あるいはハロゲンを含む有機残基で置換されたフェニル基を表す。Yは直接結合、O、S、 SO_2 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 CH_2 および CHPh から選ばれたいずれかを表し、Phはフェニル基を表す。また、nは0以上の整数、k、mはそれぞれ0以上2以下の整数であり、かつ $k+m$ は0以上2以下の整数である。)

【0019】

【化4】



(上記式中、 $R^9 \sim R^{13}$ は、同一または相異なる水素原子、炭素数1～5のアルキル基および水酸基から選ばれたいずれかを表す。)なお、本発明の難燃性樹脂組成物においては、上記スチレン系樹脂(A)が、ゴム質重合体10～80重量部の存在下に、芳香族ビニル系単量体

(a)、シアン化ビニル系単量体(b)およびこれらと共重合可能な他のビニル系単量体(c)からなる単量体混合物20～90重量部を共重合せしめたグラフト共重合体(A-1)10～100重量部と、芳香族ビニル系単量体(a)、シアン化ビニル系単量体(b)およびこれらと共重合可能な他のビニル系単量体(c)からなるビニル系共重合体(A-2)0～90重量部とからなること、上記グラフト共重合体(A-1)中の共重合可能な他のビニル系単量体(c)が、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体であること、上記ビニル系共重合体(A-2)中の共重合可能な他のビニル系単量体

(c)が、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体であること、および23℃で測定した全光線透過率が6

0%以上であることが、いずれも好ましい条件として挙げられる。

【0020】また、本発明の成形品は、上記の難燃性樹脂組成物からなることを特徴とする。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明の難燃性樹脂組成物およびそれからなる成形品について具体的に説明する。

【0022】本発明におけるスチレン系樹脂(A)としては、ポリスチレン、スチレン/アクリロニトリル共重合体、ゴム変性スチレン系樹脂、およびゴム変性スチレン系樹脂とポリフェニレンオキシドとのポリマーブレンド体(変性ポリフェニレンオキシド樹脂)などが挙げられる。

【0023】ここで、ゴム変性スチレン系樹脂とは、ビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が微粒子状に分散してなるグラフト重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に、芳香族ビニル系単量体または必要に応じてこれと共重合可能な他のビニル系単量体を加えた単量体混合物を、公知の塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合または乳化重合に供することにより得られる。

【0024】このようなゴム変性スチレン系樹脂としては、例えば、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂、AAS樹脂(アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体)、およびAES樹脂(アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体)などが挙げられる。

【0025】このようなゴム変性スチレン系樹脂としては、スチレン単量体を含有する(共)重合体がゴム質重合体にグラフトした構造をとったものと、スチレン単量体を含有する(共)重合体がゴム質重合体に非グラフトした構造をとったものを含むものである。

【0026】具体的には、ゴム質重合体の存在下に、芳香族ビニル系単量体(a)、シアン化ビニル系単量体(b)およびこれらと共重合可能な他のビニル系単量体(c)からなる単量体混合物を共重合せしめたグラフト共重合体(A-1)と、芳香族ビニル系単量体(a)、シアン化ビニル系単量体(b)およびこれらと共重合可能な他のビニル系単量体(c)からなるビニル系共重合

体(A-2)とからなる。

【0027】グラフト共重合体(A-1)に用いられるゴム質重合体には特に制限はないが、ジエン系ゴム、アクリル系ゴムおよびエチレン系ゴムなどが使用できる。具体例としては、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエンのブロック共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリル酸ブチル-ブタジエン共重合体、ポリイソブレン、ブタジエン-メタクリル酸メチル共重合体、アクリル酸ブチル-メタクリル酸メチル共重合体、ブタジエン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン系共重合体、エチレン-イソブレン共重合体、およびエチレン-アクリル酸メチル共重合体などが挙げられる。これらのゴム質重合体は、1種または2種以上の混合物で使用することが可能であるが、透明性スチレン系樹脂に適用する場合で2種以上の混合物で使用する場合には、透明性の観点から、混合物のアップ屈折計を用いて測定した屈折率差を0.03以下にすることが好ましい。これらのゴム質重合体のうち、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエンのブロック共重合体およびアクリロニトリル-ブタジエン共重合体が耐衝撃性の観点で好ましく用いられる。

【0028】本発明におけるグラフト共重合体(A-1)を構成するゴム質重合体の重量平均粒子径には特に制限はないが、0.1~0.5 μ m、特に0.15~0.4 μ mの範囲が好ましい。上記の範囲未満では得られる熱可塑性組成物の衝撃強度が低下する傾向を生じ、上記の範囲を越えると透明性が低下する場合がある。なお、ゴム質重合体の重量平均粒子径は「Rubber Age, Vol. 88, p. 484~490, (1960), by E. Schmidt, P. H. Biddison」に記載のアルギン酸ナトリウム法、つまりアルギン酸ナトリウムの濃度によりクリーム化するポリブタジエン粒子径が異なることを利用して、クリーム化した重量割合とアルギン酸ナトリウム濃度の累積重量分率より累積重量分率50%の粒子径を求める方法により測定することができる。

【0029】本発明におけるグラフト共重合体(A-1)およびビニル系共重合体(A-2)に用いる芳香族ビニル系単量体(a)としては、特に制限はなく、スチレンをはじめ、 α -メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-エチルスチレン、p-エチルスチレンおよびp-t-ブチルスチレンなどが挙げられ、なかでもスチレンおよび α -メチルスチレンが好ましく用いられる。これらの芳香族ビニル系単量体(a)は、1種または2種以上を用いることができる。

【0030】本発明におけるグラフト共重合体(A-1)およびビニル系共重合体(A-2)に用いるシアン化ビニル系単量体(b)としては、特に制限はないが、

アクリロニトリル、メタクリロニトリルおよびエタクリロニトリルなどが挙げられ、なかでもアクリロニトリルが好ましく用いられる。これらのシアン化ビニル系単量体(b)は、1種または2種以上を用いることができる。

【0031】また、本発明におけるグラフト共重合体(A-1)およびビニル系共重合体(A-2)を構成する、芳香族ビニル系単量体(a)およびシアン化ビニル系単量体(b)と共重合可能な他のビニル系単量体(c)としては、特に制限はないが、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体が好適であり、特に炭素数1~6のアルキル基または置換アルキル基を持つアクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルが好ましい。具体例として、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸クロロメチル、(メタ)アクリル酸2-クロロエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2, 3, 4, 5, 6-ペンタヒドロキシヘキシルおよび(メタ)アクリル酸2, 3, 4, 5-テトラヒドロキシペンチルなどが挙げられ、なかでもメタクリル酸メチルが好ましい。

【0032】さらに、必要に応じて(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、アリルグリシジリエーテル、スチレン-p-グリシジリエーテル、p-グリシジルスチレン、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノエチルエステル、イタコン酸、無水イタコン酸、フタル酸、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、p-トキシメチルアクリルアミド、N-プロピルメタクリルアミド、アクリル酸アミノエチル、アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸エチルアミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチル、メタクリル酸シクロヘキシルアミノエチル、N-ビニルジエチルアミン、N-アセチルビニルアミン、アリルアミン、メタアリルアミン、N-メチルアリルアミン、p-アミノスチレン、2-イソプロペニル-オキサゾリン、2-ビニル-オキサゾリン、2-アクロイル-オキサゾリンおよび2-スチリル-オキサゾリンなどの他の共重合体可能な単量体を使用することもできる。これらは単独ないし2種以上を用いることができる。

【0033】本発明におけるグラフト共重合体(A-1)は、ゴム質重合体10~80重量部、好ましくは20~70重量部、より好ましくは30~60重量部の存

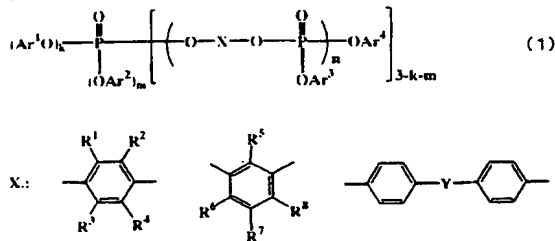
在下に、上記の単量体混合物20～90重量部、好ましくは30～80重量部、より好ましくは40～70重量部を共重合することによって得られる。ゴム質重合体の割合が上記の範囲未満、または上記の範囲を越える場合には、衝撃強度や表面外観が低下する場合がある。

【0034】また、グラフト共重合体(A-1)およびビニル系共重合体(A-2)に用いられる単量体混合物中の、芳香族ビニル単量体(a)は10～85重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは20～80重量%の範囲である。シアン化ビニル系単量体(b)は1～50重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは3～40重量%の範囲である。

【0035】ここで、透明性スチレン系樹脂とするためには、共重合可能な他のビニル系単量体(c)として、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体を混合することが必要であり、この場合には、靱性、耐衝撃性の観点から不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体を80重量%以下、さらには75重量%以下の範囲で混合することが好ましい。不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体以外の単量体を混合する場合には、その単量体が30重量%以下の範囲であることが、耐衝撃性および成形加工性の観点から好ましい。

【0036】なお、グラフト共重合体(A-1)は、ゴム質重合体に単量体混合物をグラフト共重合させる際に生成するグラフトしていない共重合体を含んでいてもよい。ただし、衝撃強度の観点からは、グラフト率は10～100%であることが好ましい。ここで、グラフト率とは、ゴム質重合体に対するグラフトした単量体混合物の重量割合である。また、グラフトしていない共重合体のメチルエチルケトン溶媒、30℃で測定した極限粘度には特に制限はないが、0.1～0.6dl/gのものが、衝撃強度と成形加工性とのバランスの観点から好ましく用いられる。

【0037】本発明におけるビニル系共重合体(A-2)のメチルエチルケトン溶媒、30℃で測定した極限粘度には、特に制限はないが、0.2～1.0dl/gのものが、衝撃強度と成形加工性とのバランスの観点から好ましく用いられ、より好ましくは0.3～0.7dl/gのものである。



【0038】本発明におけるグラフト共重合体(A-1)およびビニル系共重合体(A-2)の製造方法には、特に制限はなく、塊状重合、溶液重合、懸濁重合および乳化重合などの公知の重合法により得ることができる。

【0039】本発明のスチレン系樹脂(A)を構成するグラフト共重合体(A-1)とビニル系共重合体(A-2)との混合比は、グラフト共重合体(A-1)10～100重量部、好ましくは20～60重量部の範囲と、ビニル系共重合体(A-2)0～90重量部、好ましくは40～80重量部の範囲との割合である。グラフト共重合体(A-1)が上記の範囲未満では、スチレン系樹脂(A)の耐衝撃性が不足する場合がある。さらに、スチレン系樹脂(A)に含まれるゴム質重合体の含有量は、5～30重量%、好ましくは10～20重量%の範囲である。ゴム質重合体が上記の範囲未満では耐衝撃性が不足し、上記の範囲を超えると成形加工性を損なう場合がある。

【0040】ここで、スチレン系樹脂(A)が透明性スチレン系樹脂である場合には、グラフト重合体(A-1)のゴムを除いた成分およびビニル系共重合体(A-2)の屈折率と、グラフト重合体(A-1)に使用されるゴム質重合体の屈折率との差が0.03以下、より好ましくは0.02以下になるように、単量体の組成比を調製することが、透明性の観点から好ましい。なお、このようなグラフト重合体(A-1)およびビニル系共重合体(A-2)は複数種類を組合わせて用いてもよい。

【0041】また、透明性スチレン系樹脂に適用した時の本発明の難燃性樹脂組成物は、23℃で測定した全光線透過率が60%以上、好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上の範囲であることが望ましい。ここでいう全光線透過率は、厚み3mmの試験片での全光線透過率を表し、ASTM D-1003に準じ、室温下で測定したものである。

【0042】本発明で使用される磷酸エステル系難燃剤(B)とは、下記一般式(1)で表されるものである。

【0043】

【化5】

11

上記式(1)の式中 n は0以上の整数であるが、成形時の金型汚染性などの観点から、 n が1以上の整数で表される縮合型磷酸エステルが好ましく用いられる。さらに、上記式(1)の化合物は、異なる n の混合物でもよい。 k 、 m は、それぞれ0以上2以下で、かつ $k+m$ が0以上2以下となる整数であるが、好ましくは k 、 m はそれぞれ0以上1以下の整数、特に好ましくは k 、 m はそれぞれ1である。

【0044】また、前記式(1)の式中、 $R^1 \sim R^8$ は同一または相異なる水素または炭素数1~5のアルキル基を表す。ここで炭素数1~5のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -イソプロピル、ネオペンチル、 $tert$ -ペンチル基、2-イソプロピル、ネオペンチル、 $tert$ -ペンチル基、3-イソプロピル、ネオペンチル、 $tert$ -ペンチル基、ネオイソプロピル、ネオペンチルおよび $tert$ -ペンチル基などが挙げられるが、水素、メチル基エチル基であることが好ましく、とりわけ水素であることが好ましい。

【0045】式(1)中の Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 は、同一または相異なるフェニル基あるいはハロゲンを含む有機残基で置換されたフェニル基を表す。具体例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ナフチル基、インデニル基およびアントリル基などが挙げられるが、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基およびナフチル基のいずれかであることが好ましく、特にフェニル基、トリル基およびキシリル基のいずれかであることが好ましい。

【0046】また、 Y は直接結合、 O 、 S 、 SO_2 、 $C(CH_3)_2$ 、 CH_2 および $CHPh$ のいずれかを表し、 Ph はフェニル基を表す。

【0047】上記磷酸エステル系難燃剤(B)の使用量は、スチレン系樹脂(A)、特に好ましくはグラフト共重合体(A-1)およびビニル共重合体(A-2)からなる熱可塑性樹脂組成物100重量部に対して、1~20重量部の範囲であり、好ましくは3~15重量部の範囲である。

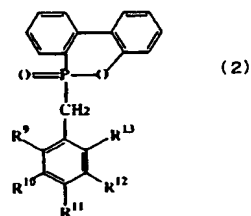
【0048】上記磷酸エステル系難燃剤(B)の使用量が上記の範囲未満では難燃性の向上効果が認められず、また上記の範囲を超えると成形品の機械的物性や耐熱性が損なわれるばかりか、透明性スチレン系樹脂に適用した時の透明性が損なわれるため好ましくない。

【0049】本発明で使用する燐系化合物(C)とは、下記一般式(2)で表されるものである。

【0050】

【化6】

12



(2)

10

(上記式中、 $R^9 \sim R^{13}$ は、同一または相異なる水素原子、炭素数1~5のアルキル基および水酸基から選ばれたいずれかを表す。)

上記式(2)で表される燐系化合物(C)の使用量は、スチレン系樹脂(A)、特に好ましくはグラフト共重合体(A-1)およびビニル共重合体(A-2)からなる熱可塑性樹脂組成物100重量部に対し、0.1~10重量部の範囲であり、好ましくは1~5重量部の範囲である。

【0051】上記燐系化合物(C)の使用量が上記の範囲未満では難燃性の向上効果が認められず、また上記の範囲を超えると成形品の機械的物性や耐熱性が損なわれるばかりか、透明性スチレン系樹脂に適用した時の透明性が損なわれるため好ましくない。

【0052】本発明の難燃性樹脂組成物は、ホスファイト系、ヒンダードフェノール系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系およびシアノアクリレート系の紫外線吸収剤および酸化防止剤、高級脂肪酸、酸エステル系または酸アミド系化合物、高級アルコールなどの滑剤および可塑剤、モンタン酸およびその塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステラアミドおよびエチレンワックスなどの離型剤、亜リン酸塩、次亜リン酸塩などの着色防止剤、核剤、アミン系、スルホン酸系、ポリエーテル系などの帯電防止剤、顔料などの着色剤などの添加剤をさらに含有してもよい。

【0053】ただし、これらの添加剤の使用量は、スチレン系樹脂(A)が透明性スチレン系樹脂の場合には、その透明性が損なわれない範囲に限定される。

【0054】本発明の難燃性樹脂組成物は、通常公知の方法で製造することができる。例えば、グラフト共重合体(A-1)、ビニル系共重合体(A-2)およびその他の添加剤を、予備混合または個別に押出機などに供給して、150℃~300℃の温度範囲において十分熔融混練することにより調製される。この場合には、例えば“ユニメルト”タイプのスクリュウを備えた単軸押出機、二軸、三軸押出機およびニーダタイプの混練機などを用いることができ、特にアスペクト比をコントロールするために、スクリュウにニーディングエレメントを数個挿入あるいは未挿入して使用することが好ましい。

【0055】本発明の難燃性樹脂組成物は、難燃性ばかりか、透明性スチレン系樹脂に適用した場合の透明性、機械的特性、耐熱性および成形加工性に優れており、押出成形、射出成形、プレス成形だけではなく、シート成形や真空成形などへの適用が可能である。

【0056】そして、本発明の難燃性樹脂組成物からなる成形品は、その優れた難燃性および透明性スチレン系樹脂に適用した場合の透明性を活かして、電気・電子部品、自動車部品、機械機構部品、OA機器、家電機器などのハウジングおよびそれらの部品類、一般雑貨など種々の用途に用いることができる。

【0057】本発明の難燃性樹脂組成物からなる成形品の具体的用途としては、例えば、電気機器のハウジング、OA機器のハウジング、各種カバー、各種ギヤー、各種ケース、センサー、LEPランプ、コネクタ、ソケット、抵抗器、リレーケース、スイッチ、コイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、光ピックアップ、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント配線板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドフォン、小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、ハウジング、半導体、液晶、FDDキャリアジ、FDDシャーシ、モーターブラッシュホルダー、パラボラアンテナ、コンピューター関連部品などに代表される電気・電子部品；VTR部品、テレビ部品、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、オーディオ・レーザーディスク（登録商標）・コンパクトディスクなどの音声機器部品、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサ部品などに代表される家庭、事務電気製品部品、オフィスコンピューター関連部品、電話機関連部品、ファクシミリ関連部品、複写機関連部品、洗浄用治具、オイルレス軸受、船尾軸受、水中軸受、などの各種軸受、モーター部品、ライター、タイプライターなどに代表される機械関連部品、顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計などに代表される光学機器、精密機械関連部品；オルタネーターターミナル、オルタネーターコネクタ、ICレギュレーター、排気ガスバルブなどの各種バルブ、燃料関係・排気系・吸気系各種パイプ、エアインテークノズルスノーケル、インテークマニホールド、燃料ポンプ、エンジン冷却水ジョイント、キャブレターメインボディー、キャブレタースペーサー、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー、ブレーキパット

【参考例1】グラフト共重合体（A-1）の製造方法

ポリブタジエン（重量平均粒子径0.3μm、ゲル含率85%）	50重量部 (固形分換算)
ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート	0.4重量部
エチレンジアミン四酢酸ナトリウム	0.1重量部
硫酸第一鉄	0.01重量部
磷酸ナトリウム	0.1重量部
脱イオン水	200重量部

ウェアセンサー、スロットルポジションセンサー、クランクシャフトポジションセンサー、エアフローメーター、エアコン用サーモスタットベース、暖房温風フローコントロールバルブ、ラジエーターモーター用ブラッシュホルダー、ウォーターポンプインペラー、タービンペイン、ワイパーモーター関係部品、デュストリビュター、スタータースイッチ、スターターリレー、トランスミッション用ワイヤーハーネス、ウィンドウオッシャーノズル、エアコンパネルスイッチ基板、燃料関係電磁気弁用コイル、ヒューズ用コネクタ、ホーンターミナル、電装部品絶縁板、ステップモーターローター、ランプソケット、ランプリフレクター、ランプハウジング、ブレーキピストン、ソレノイドボビン、エンジンオイルフィルター、および点火装置ケースなどが挙げられ、これら各種の用途にとって極めて有用である。

【0058】

【実施例】以下、実施例により本発明の構成、効果をさらに詳細に説明する。ここで、部数はすべて重量部数を表す。

【0059】また、東芝機械製IS55EPN射出成形機を用いて、成形温度230℃、金型温度60℃の条件で射出成形することにより得られた試験片について、各特性を以下の測定方法にて評価した。

(1) 難燃性：射出成形により得た1/8"厚みおよび1/16"厚みの難燃性評価用試験片について、UL94に定められている評価基準にしたがい難燃性を評価した。難燃性レベルはV-0>V-1>V-2>HBの順に低下する。

(2) 1/2"アイゾット衝撃強さ：ASTM D256-56Aにしたがい耐衝撃性を評価した。

(3) 荷重たわみ温度：ASTM D648（荷重：1.82MPa）にしたがい耐熱性を評価した。

(4) 流動性：ISO-R1133にしたがい、樹脂ペレットを、70℃で3時間乾燥し、200℃、5kgの条件でMFRを測定した。

(5) 耐金型汚染性：試験片成形時の金型内部を観察し、汚染のないものを○、汚染の著しいものを×として評価した。

(6) 透明性：東洋精機（株）製直読ヘイズメーターを使用して、23℃で厚み3mmの角板の全光線透過率値（%）を測定した。

以上の物質を重合容器に仕込み、攪拌しながら65℃に昇温した。内温が65℃に達した時点重合開始として、スチレン35重量部、アクリロニトリル15重量部およびt-ブチルメチルカプタン0.3重量部からなる混合物を4時間かけて連続滴下した。並行してクメンハイドロパーオキサイド0.25重量部、オレイン酸カリウム2.5重量部および純水25重量部からなる水溶液を、5時間で連続滴下し反応を完結させた。得られたグラフト共重合体ラテックスを1.5%硫酸で凝固し、水酸化ナトリウムで中和後、洗浄、遠心分離、乾燥してパウダー状のグラフト共重合体(A-1-1)を得た。

【0060】このグラフト共重合体(A-1-1)の所定量(m)にアセトンを加え4時間還流し、この溶液を8,800rpm(遠心力10,000G)で40分遠心分離後、不溶分を濾過した。この不溶分を70℃で5時間減圧乾燥後、重量(n)を測定し、グラフト率=
$$\frac{[(n) - (m) \times L]}{[(m) \times L] \times 100}$$
の計算式で算出したグラフト率は50%であった。ここでLはグラフト共重合体のゴム含有率である。

【0061】上記アセトン溶液の濾液をロータリーエバポレーターで濃縮し、析出物(アセトン可溶分)を得

スチレン
アクリロニトリル
t-ブチルメチルカプタン
2,2'-アゾビスイソブチロニトリル

15分かけて反応温度を65℃まで昇温したのち、50分かけて100℃まで昇温した。以降、通常の方法に従い、反応系の冷却、ポリマーの分離、洗浄、乾燥を行ない、ビーズ状のビニル系共重合体(A-2-1)を得た。このビニル系共重合体(A-2-1)の極限粘度は0.48dl/gであった。

【0063】また、同様の方法で、スチレン70重量部およびアクリロニトリル30重量部を、メタクリル酸メチル70重量部、スチレン25重量部およびアクリロニトリル5重量部に変更して、ビニル系共重合体(A-2-2)を得た。このビニル系共重合体(A-2-2)の極限粘度は0.35dl/gであった。

【参考例3】本発明に用いた燐酸エステル系難燃剤(B)は以下の通りである。

【0064】B:大八化学社製「PX-200」(1,3-フェニレンテトラキス(2,6-ジメチルフェニル)ホスフェート)を使用した。

【参考例4】本発明に用いた燐化合物(C)は以下の通りである。また、比較例として用いたP-H結合を有す

た。この可溶分を、70℃で5時間減圧乾燥後、0.4g/100ml(メチルエチルケトン、30℃)に調製し、ウペローデ粘度計を用いて測定した極限粘度は0.33dl/gであった。

【0062】また、同様の方法で、ポリブタジエンの重量平均粒子径を0.2μmに変更し、さらに、スチレン35重量部、アクリロニトリル15重量部およびt-ブチルメチルカプタン0.2重量部を、メタクリル酸メチル35重量部、スチレン12重量部、アクリロニトリル3重量部およびt-ブチルメチルカプタン0.3重量部に10 3重量部に変更してグラフト共重合体(A-1-2)を得た。このときのグラフト率は45%、極限粘度は0.28dl/gであった。

【参考例2】ビニル系共重合体(A-2)の製造方法容量が20リットルで、パッフルおよびファウドラ型攪拌翼を備えたステンレス製オートクレーブに、メタクリル酸メチル/アクリルアミド共重合体(特公昭45-24151号公報記載)0.05部をイオン交換水165部に溶解した溶液を400rpmで攪拌し、系内を窒素ガスで置換した。次に、下記混合物を反応系を攪拌しながら添加し、60℃に昇温し懸濁重合を開始した。

70重量部
30重量部
0.2重量部
0.4重量部

る燐化合物(D)は以下の通りである。

【0065】C:三光化学社製「SANKO-220」(10-(3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシベンジル)-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド)を使用した。

【0066】D:三光化学社製「HCA」(3,4,5,6-ジベンゾ-1,2-オキサホスファン-2-オキサイド)

【実施例1~6、比較例1~8】表1に示す配合割合にしたがった各成分を、スクリュウ径30mm、L/Dが25の同方向回転2軸押出機(池貝鉄工製PCM-30)のホッパー口より一括供給して、樹脂温度220℃、スクリュウ回転数150rpmで熔融押出した。得られたペレットを70℃で3時間乾燥後、射出成形に供し、目的とする試験片を成形した。評価結果を表2に記載した。

【0067】

【表1】

	例 題 組 成 協 記 合 制 合 (部)									
	(A - 1) グラフト共重合体			(A - 2) ビニル共重合体		(B) 焼成エス テル系焼成剤		(C) 焼化合物		
	A - 1 - 1		A - 1 - 2	A - 2 - 1	A - 2 - 2	B - 1		C - 1	D - 1	
	30			70			10		2	
30			70			15		2		
実施例 1	30			70			10		2	
実施例 2	30			70			15		2	
実施例 3	30			70			10		5	
比較例 1	30			70			10			
比較例 2	30			70			25		2	
比較例 3	30			70			10		15	
比較例 4	30			70			10			2
実施例 4		30					10		2	
実施例 5		30					15		2	
実施例 6		30					10		5	
比較例 5		30					10			
比較例 6		30					25		2	
比較例 7		30					10		15	
比較例 8		30					10			2

	厚 度 (U L 9 4)		耐 腐 蝕 性	耐 面 腐 蝕 性	耐 熱 性	疲 勞 性	耐 金 屬 腐 蝕 性	注 明 性
	厚 度 1. 6 mm	厚 度 3. 2 mm						
	判定	判定		J / m ²	荷 重 た わ み 度 度	2 0 0 ℃, 5 kg 荷 重	-	通 過 評 価
実 施 例 1	V - 2	V - 2		1 7 2	8 5	g / 1 0 分	○	×
実 施 例 2	V - 2	V - 2		1 3 0	8 2	1 6	○	-
実 施 例 3	V - 2	V - 2		1 3 4	8 2	1 5	○	-
比 較 例 1	H B	H B		1 9 5	8 8	1 1	○	-
比 較 例 2	V - 2	V - 2		4 6	7 4	2 3	○	-
比 較 例 3	V - 2	V - 2		4 0	7 4	2 4	○	-
比 較 例 4	V - 2	H B		1 7 0	8 2	1 2	×	-
実 施 例 4	V - 2	V - 2		1 2 2	7 3	1 5	○	8.5
実 施 例 5	V - 2	V - 2		9 1	6 9	1 8	○	8.0
実 施 例 6	V - 2	V - 2		9 2	7 0	1 8	○	8.1
比 較 例 5	H B	H B		1 4 0	7 5	1 5	○	8.7
比 較 例 6	V - 2	V - 2		2 3	6 0	2 7	○	6.8
比 較 例 7	V - 2	V - 2		2 4	6 0	2 7	○	6.9
比 較 例 8	V - 2	H B		1 2 5	7 2	1 5	×	8.6

表2の実施例、比較例より以下のことが明らかである。

【0069】実施例1、4と比較例1、5の比較から、本発明の燐化合物(C)の添加により、難燃性が向上することがわかる。

【0070】また、実施例1～2，4～5と比較例2，

6との比較から、**磷酸エステル系難燃剤（B）の添加量が20重量部を超えると、耐衝撃性および耐熱性が低下するばかりか、実施例4～5と比較例6のように、透明性スチレン系樹脂においてはその透明性が低下することがわかる。**

【0071】実施例1, 3および4, 6と比較例3, 7との比較から、燐化合物(C)の添加量が10重量部を超えると、耐衝撃性および耐熱性が低下するばかりか、実施例4~5と比較例6のように、透明性スチレン系樹脂においてはその透明性が低下することがわかる。

【0072】さらに、実施例1, 4と比較例4, 8との比較から、P-H結合を有する燐化合物(D)を用いると、金型汚染性が悪くなることがわかる。

【0073】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、

特定の燐化合物を特定の燐酸エステル系難燃剤と併用することにより、高度な難燃性を有すると共に、耐衝撃性、耐熱性、成形加工性および耐金型汚染性に優れた樹脂組成物を得ることができる。さらに、本発明を透明性スチレン系樹脂に適用した場合には、高度な透明性を付与することができる。

【0074】そして、本発明で得られる樹脂組成物およびそれからなる成形品は、一般雑貨や電気機器、OA機器などのハウジングや部品などの用途に好適である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA22 AA22X AA33X AA34X
AA77 AA80 AC15 AF30 AH07
AH12 BA01 BB05
4J002 BC03W BC04W BC06W BN07W
BN07X BN07Y BN12W BN12X
BN12Y BN14W BN15W BN15X
BN15Y CH07X EW046 EW116
FD020 FD050 FD090 FD100
FD136 FD160 GC00 GN00